



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102431256 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 17

(21) 申请号 201110280550. X

B32B 3/12(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 07. 22

B32B 37/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

审查员 廖婷婷

12/841916 2010. 07. 22 US

(73) 专利权人 GKN 航天透明系统公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 M·蒙柯 L·霍 S·桑林

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 徐厚才 艾尼瓦尔

(51) Int. Cl.

B32B 27/06(2006. 01)

B32B 27/14(2006. 01)

B32B 27/40(2006. 01)

C09D 175/04(2006. 01)

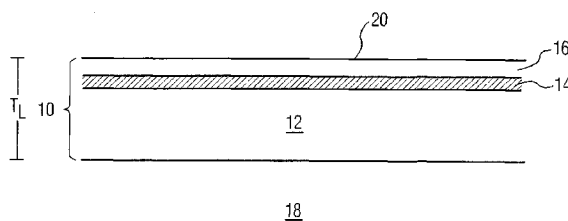
权利要求书3页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

具有增强的静电消散能力的透明聚氨酯防护
涂层, 膜和层压组合物及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及具有增强的静电消散能力的透明聚氨酯防护涂层, 膜和层压组合物及其制备方法。本发明包括透明的、聚氨酯层压材料或多层涂层, 其包含第一透明聚氨酯层、配置在第一透明聚氨酯层上的中间导电材料层, 和配置在该导电层上的第二透明聚氨酯层。在一个实施方案中, 本发明通过使电荷通过第二透明聚氨酯层排放到导电材料层并且然后排放到导电材料层的边缘(在那里其与机体装配), 解决了在飞行器透明件上积累静电电荷的问题。本发明还包括在透明基材上形成透明聚氨酯层压材料的方法和用于形成自立层压材料的方法。



1. 层压材料,其包含:
基材;
配置在基材上并形成成为涂层或膜的第一透明聚氨酯层;
配置在该第一透明聚氨酯层上的导电层;和
配置在该导电层上并形成成为涂层或膜的第二透明聚氨酯层;
其中所述导电层形成为多孔网络;
其中该第一透明聚氨酯层穿过该多孔网络与该第二透明聚氨酯层结合;和
其中该第二透明聚氨酯层具有 0.0002 英寸到 0.0006 英寸的厚度。
2. 权利要求 1 中所述的层压材料,其中该导电层包含纳米粒子分散体。
3. 权利要求 2 中所述的层压材料,其中该纳米粒子分散体用硅酸盐粘结剂固化。
4. 权利要求 2 中所述的层压材料,其中该纳米粒子分散体是胶态金属纳米粒子分散体。
5. 权利要求 2 中所述的层压材料,其中该纳米粒子分散体是胶态金属氧化物纳米粒子分散体。
6. 权利要求 5 中所述的层压材料,其中该胶态金属氧化物纳米粒子分散体是胶态氧化铟锡纳米粒子分散体。
7. 权利要求 1 中所述的层压材料,其中该第二透明聚氨酯层包含脂肪族聚酯型聚氨酯。
8. 权利要求 7 中所述的层压材料,其中该脂肪族聚酯型聚氨酯由二异氰酸酯、聚己内酯二醇,和聚己内酯三醇形成。
9. 在透明基材上形成层压材料的方法,该方法包含下述步骤:
在该透明基材上形成第一透明聚氨酯层;
在该第一透明聚氨酯层上作为多孔网络形成导电层;
在该导电层上形成第二透明聚氨酯层;
穿过该多孔网络将该第一透明聚氨酯层结合到该第二透明聚氨酯层;并且
其中形成第二透明聚氨酯层的步骤包含形成 0.0002 英寸到 0.0006 英寸厚的第二透明聚氨酯层。
10. 权利要求 9 中所述的方法,其中形成第一透明聚氨酯层的步骤包含:
将 70% 固体含量的脂肪族聚酯型聚氨酯前体溶液施加到所述透明基材上,
蒸发溶剂,并且
固化所述前体。
11. 权利要求 9 所述的方法,其中形成导电层的步骤包含使用纳米粒子分散体涂覆该第一透明聚氨酯层。
12. 权利要求 11 所述的方法,其中形成导电层的步骤还包含使用硅酸盐粘结剂固化该纳米粒子分散体。
13. 权利要求 11 所述的方法,其中使用纳米粒子分散体涂覆该第一透明聚氨酯层的步骤包含使用胶态金属纳米粒子分散体涂覆该第一透明聚氨酯层的步骤。
14. 权利要求 11 所述的方法,其中使用纳米粒子分散体涂覆该第一透明聚氨酯层的步骤包含使用胶态金属氧化物纳米粒子分散体涂覆该第一透明聚氨酯层的步骤。

15. 权利要求 14 所述的方法,其中使用胶态金属氧化物纳米粒子分散体涂覆该第一透明聚氨酯层的步骤包含使用胶态氧化铟锡纳米粒子分散体涂覆该第一透明聚氨酯层的步骤。

16. 权利要求 9 中所述的方法,其中形成导电层的步骤包括将包含胶态氧化铟锡纳米粒子分散体的 5% 固体的涂料溶液施加到该第一透明聚氨酯层以产生胶态纳米粒子涂层。

17. 权利要求 16 中所述的方法,其中形成导电层的步骤进一步包括在该胶态纳米粒子涂层上施加 0.1% 固体的硅酸盐涂料溶液。

18. 权利要求 9 中所述的方法,其中该第二透明聚氨酯层包含脂肪族聚酯型聚氨酯。

19. 权利要求 18 中所述的方法,其中该脂肪族聚酯型聚氨酯由二异氰酸酯、聚己内酯二醇,和聚己内酯三醇形成。

20. 权利要求 9 中所述的方法,其中形成第二透明聚氨酯层的步骤包含将 45% 固体含量的脂肪族聚酯型聚氨酯前体溶液施加到该导电层上,蒸发溶剂,并且固化所述前体。

21. 形成自立层压材料的方法,该方法包含以下步骤:

在透明聚氨酯片上形成作为多孔网络的导电层;

在该导电层上形成透明聚氨酯薄层;

穿过该多孔网络将该透明聚氨酯薄层结合到该透明聚氨酯片;和

其中形成透明聚氨酯薄层的步骤包含形成 0.0002 英寸到 0.0006 英寸厚的透明聚氨酯薄层。

22. 权利要求 21 所述的方法,其中形成导电层的步骤包含使用纳米粒子分散体涂覆该透明聚氨酯片。

23. 权利要求 22 所述的方法,其中形成导电层的步骤进一步包含使用硅酸盐粘结剂固化该纳米粒子分散体。

24. 权利要求 22 所述的方法,其中使用纳米粒子分散体涂覆该透明聚氨酯片的步骤包含使用胶态金属纳米粒子分散体涂覆该透明聚氨酯片的步骤。

25. 权利要求 22 所述的方法,其中使用纳米粒子分散体涂覆该透明聚氨酯片的步骤包含使用胶态金属氧化物纳米粒子分散体涂覆该透明聚氨酯片的步骤。

26. 权利要求 25 所述的方法,其中使用胶态金属氧化物纳米粒子分散体涂覆该透明聚氨酯片的步骤包含使用胶态氧化铟锡纳米粒子分散体涂覆该透明聚氨酯片的步骤。

27. 权利要求 21 中所述的方法,其中形成导电层的步骤包括将包含胶态氧化铟锡纳米粒子分散体的 5% 固体的涂料溶液施加到该透明聚氨酯片以产生胶态纳米粒子涂层。

28. 权利要求 27 中所述的方法,其中形成导电层的步骤进一步包含在该胶态纳米粒子涂层上施加 0.1% 固体的硅酸盐涂料溶液。

29. 权利要求 21 中所述的方法,其中该透明聚氨酯薄层包含脂肪族聚酯型聚氨酯。

30. 权利要求 29 中所述的方法,其中该脂肪族聚酯型聚氨酯由二异氰酸酯、聚己内酯二醇,和聚己内酯三醇形成。

31. 权利要求 21 中所述的方法,其中形成透明聚氨酯薄层的步骤包含

将含有溶剂的 45% 固体含量的脂肪族聚酯型聚氨酯前体溶液施加到该导电层上,

蒸发该溶剂,并且
固化该溶液。

具有增强的静电消散能力的透明聚氨酯防护涂层，膜和层压组合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明通常涉及透明聚氨酯组合物 (transparent polyurethane compositions)，以及涉及加入这种组合物的涂覆的和层压的 (laminated) 飞行器透明件 (aircraft transparencies)，并且更具体地，涉及具有抗静电或静电消散性能的这种组合物、涂覆的透明件、和层压材料。

背景技术

[0002] 用于现代军用飞行器的透明件经常需要位于外表面上的保护性的、防浸蚀涂层或膜。需要这种保护性外层来防止对下面的脆弱金属或陶瓷导电涂层如金或氧化铟锡 (ITO) 的破坏，或者保护具有有限的环境耐久性的塑料表面如聚碳酸酯。透明聚氨酯涂层和膜优选用于这些应用，这是由于它们的优越抗侵蚀性能、优秀的透明度和优良的环境耐久性。

[0003] 飞行器透明件的外表面遭受静电带电，特别是对于高性能飞行器。该带电由在飞行过程中与冰晶及其他粒子的接触造成，其导致电荷通过摩擦带电或摩擦效应转移到表面。这种现象在工业中称为沉淀带电 (precipitation charging)、或 p- 静电带电 (p-static charging)。

[0004] 非导电 (介电) 外表面的 P- 静电带电能够引起影响飞行器性能、透明件使用寿命和安全性的几个严重问题。飞行过程中的放电能够导致由介电击穿引起的外涂层破坏或者能够导致对仪器的电子干扰。这种电荷积聚也可以引起对飞行和地勤人员的电击事故。

[0005] 为防止由带电导致的这些问题，飞行器透明件的外层必须足够导电以使电荷穿过表面排放至机体 (airframe) 或经过该层的厚度排放到下面的导电金属或金属氧化物层。聚氨酯和其他有机聚合物通常是电的不良导体。因此，这些聚合物不经过改性无法令人满意的应用于需要静电消散性能的应用中。

[0006] 在过去几种方法已经被用于改性聚氨酯来增加它们的导电性，从而更好的消散静电荷的积累。在一种此类方法中，导电纤维或粒子被加入到聚氨酯基质中。然而，因为导电填料材料是不透明的并且大大地降低改性的材料的光透射，这种方法不适合应用于透明的聚氨酯。对于最高抗侵蚀性所需要的相对厚的层， > 0.002 英寸 ($> 50 \mu$)，掺入所需含量的这些添加剂强烈地降低光透射。

[0007] 在改性聚氨酯以增强它们的导电性的另一个方法中，导电聚合物如聚苯胺或聚噻吩盐被掺入到聚氨酯基质中。然而，同样地，这种方法不适用于透明的聚氨酯，因为导电聚合物添加剂形成降低透明度的分散相。另外，聚苯胺、聚噻吩及其他导电聚合物不具有优良的环境稳定性并且通常导致整体耐候性和耐环境降解性的降低。

[0008] 在用于改性聚氨酯以增强它们的导电性另一个方法中，亲水性添加剂如胺和季铵盐被用于增强聚氨酯的表面导电性。这些添加剂通过迁徙到聚氨酯的表面来起作用，在那里它们吸引水并由此产生导电膜。然而，该方法不适用于聚氨酯涂层和层压材料，因为所述添加剂还迁徙到与下面的基材接界的聚氨酯表面，导致粘结性的丧失。另外，此类添加剂会随

着时间丧失它们的效力,因为在正常使用条件下它们会从聚氨酯渗出(leach)。

[0009] 通常,已经发现非离子添加剂和多元醇改性剂只有以高水平使用才显著增强导电性,这会不利地影响其他重要性能,如透明性和机械强度。离子添加剂,包括季胺盐和可离子化的(ionizable)金属盐,通常在增强导电性方面更有效。已知的最有效的这类添加剂是全氟烷基磺酸盐的可离子化金属盐。然而,对于用于用作涂层或用于层压材料中的透明聚氨酯中,没有一种这些离子添加剂被认为是完全令人满意的,因为它们是短效的并且随着老化它们会导致透明性的丧失和粘结性的丧失。

[0010] 对于用到透明的聚氨酯,特别是用到用作飞行器窗户的涂层或用于飞行器窗户层压材料中的聚氨酯中,没有一种用于增加聚氨酯的导电性的这些已知添加剂被认为完全令人满意。

[0011] 最近,包含较少短效添加剂或改性剂的体系已经被开发出来,其与分散的盐相比展示出提高的性能。这些体系描述在 Sandlin 等的美国专利 No. 6, 458, 875 中。通过使用加入到聚氨酯多元醇主链中的离子官能团来生成真正非-短效的离子体系,已经展示了超过在美国专利 No. 6, 458, 875 公开的那些的额外性能改善。这些改性代表了本领域的现状。

[0012] 所有现有技术中用于增强厚聚氨酯涂层和膜的导电性的改性方法都受到一种限制:导电性(conductivity)强烈取决于温度。随着降低温度,导电性和消散累积的表面电荷的能力呈数量级下降。因为在高海拔飞行的飞行器经常经受-40°F 或更低的透明件表面温度,所以必须在低温保持静电释放能力。目前的体系勉强满足该需求。

[0013] 可以容易地理解需要在所有操作温度保持高 p- 静电消散能力而不损害其他性能的保护性的、厚聚氨酯涂层。本发明满足该需求并且提供另外的相关优点。

发明内容

[0014] 本发明包括透明的聚氨酯层压材料(laminate)或多层涂层,其包含第一透明聚氨酯层、配置在第一透明聚氨酯层上的中间导电材料层和配置在该导电层(conductive layer)上的第二透明聚氨酯层。在一个实施方案中,本发明通过使电荷通过第二透明聚氨酯层排放(drain)到导电材料层并且然后排放到导电材料层的边缘(在那里其与机体装配),解决了在飞行器透明件上积累静电电荷的问题。在此术语“层压材料”包括通过合并一种或多种材料的叠置层制备的任何产品,包含多层涂层和膜。

[0015] 在一个实施方案中,第一聚氨酯层是内层,其粘结到待被保护的表面或物体。第二聚氨酯层是与环境相互作用的外层。所述导电材料层位于所述内和外聚氨酯层之间。

[0016] 在另一个实施方案中,该中间导电材料层形成网(mesh)或多孔网络(porous network),其允许所述外聚氨酯层与所述内聚氨酯层穿过该多孔网络相互作用并且结合。所述内和外聚氨酯层的相互作用使透明聚氨酯层压材料在抗磨损和抗侵蚀性方面表现得基本上像单个厚聚氨酯层。

[0017] 在一个更进一步的实施方案中,所述透明聚氨酯层压材料为至少 0.002 英寸厚,并且第二透明聚氨酯层为大约 0.0002 英寸到大约 0.0006 英寸厚。

[0018] 在一个具体的实施方式中,所述导电层包含用硅酸盐粘结剂(silicate binder)固化的纳米粒子分散体。该纳米粒子分散体可以是胶态(colloidal)金属氧化物纳米粒子分散体并且,更具体地,是胶态氧化铟锡纳米粒子分散体。所述第一透明聚氨酯层和第二透

明聚氨酯层可以包含由二异氰酸酯、聚己内酯二醇、和聚己内酯三醇形成的脂肪族聚酯型聚氨酯。

[0019] 本发明还包括在透明基材上形成透明聚氨酯层压材料或多层涂层的方法。该方法包含下述步骤：在透明基材上形成第一透明聚氨酯层，在第一透明聚氨酯层上形成多孔网络形式的导电材料层，在该导电材料层上形成第二透明聚氨酯层，和穿过该多孔网络将第一透明聚氨酯层结合到第二透明聚氨酯层。

[0020] 在一个实施方案中，形成第一透明聚氨酯层的步骤包含将大约 70% 固体含量的脂肪族聚酯型聚氨酯前体溶液施加到透明基材上，随后蒸发溶剂并且热固化所述前体。“70% 固体含量”是指溶液具有 70% 的溶解的组分（此处是聚酯型聚氨酯前体）和 30% 的溶剂。形成第二透明聚氨酯层的步骤包含将大约 45% 固体含量的脂肪族聚酯型聚氨酯前体溶液施加到导电层，随后蒸发溶剂并且热固化所述前体。“45% 固体含量”是指溶液具有 45% 的溶解的组分（此处是聚酯型聚氨酯前体）和 55% 的溶剂。该第二透明聚氨酯层可以形成成为大约 0.0002 英寸到大约 0.0006 英寸厚。所述固体含量可以经调节来给予需要的层厚度并且将取决于使用的具体聚氨酯的性质。

[0021] 在另一个实施方案中，形成导电层的步骤包含用纳米粒子分散体涂覆第一透明聚氨酯层。该纳米粒子分散体可以用硅酸盐粘结剂固化。所述纳米粒子分散体可以是胶态金属氧化物纳米粒子分散体，更具体地，可以是胶态氧化铟锡纳米粒子分散体。所述纳米粒子-加-硅酸盐涂层优选具有 $10^8 \text{ ohm per square } (\Omega / \square)$ 或更低的表面电阻。

[0022] 在一个进一步的实施方案中，形成导电层的步骤包括将包含胶态氧化铟锡纳米粒子分散体的大约 5% 固体的涂料溶液施加到第一透明聚氨酯层而制得胶态纳米粒子涂层。大约 0.1% 固体的硅酸盐涂料溶液可以施加在所述胶态纳米粒子涂层上。

[0023] 本发明更进一步包括形成自立 (free-standing) 层压材料的方法。所述方法包含在透明聚氨酯片上形成多孔网络形式的导电层，在该导电层上形成透明聚氨酯薄层，和穿过该多孔网络将该透明聚氨酯薄层结合到该透明聚氨酯片的步骤。

[0024] 从优选实施方案的下列描述，结合附图，本发明的其他特征和优点应变得显而易见，下列描述以实施例方式说明了本发明的原理。

附图说明

[0025] 现在参考下列附图仅以实施例方式说明本发明的实施方案。

[0026] 图 1 是根据本发明一个实施方案的透明聚氨酯层压材料的截面图。图 1 不是按比例绘制的。

[0027] 图 2 是示出根据本发明实施方案对于三种不同聚氨酯厚度温度与聚氨酯体积电阻率之间关系的图。

[0028] 图 3 是示出根据本发明的实施方案对于实施例 7 和实施例 8 的涂层温度与聚氨酯体积电阻率之间关系的图。

具体实施方式

[0029] 参考图 1，示出了根据本发明的一个实施方案的透明聚氨酯层压材料或者多层涂层 10 的截面图。透明聚氨酯层压材料或多层涂层包含内聚氨酯层 12、中间导电材料层 14、

和外聚氨酯层 16。该层压材料可以配置在飞行器透明件 18 上。

[0030] 在一个实施方案中,层压材料或多层涂层 10 被用作用于飞行器透明件的外部保护性、抗侵蚀罩。该层压材料或多层涂层在飞行中通常遭遇到的所有操作温度从它的外表面 20 有效地排出静电电荷。该聚氨酯层压材料的总厚度 TL 是至少 0.002 英寸 (50 μ),并且优选至少 0.003 英寸 (75 μ)。导电层 14 提供了 p- 静电排出能力,该导电层 14 位于所述层压材料的外表面下 0.0002 英寸到 0.0006 英寸 (5 μ 到 15 μ)。

[0031] 用于所述内层 12 和外层 16 的合适聚氨酯是脂肪族聚醚或聚酯类型。在一个实施方案中,所述聚氨酯是由脂肪族二或多异氰酸酯和聚己内酯二醇和二醇制备的热固性聚氨酯。

[0032] 由于表面电荷可以以足够的速率涓流到 (trickle through to) 嵌入的导电层 14 以防止破坏性放电事件,所以不需要所述聚氨酯的导电改性。此外,发现这种体系的静电放电性能基本上不依赖于温度。

[0033] 在一个实施方案中,嵌入的导电层 14 是由用硅酸盐粘结剂固化的胶态氧化铟锡 (ITO) 纳米粒子分散体制备的非常薄的涂层。表面电导率 (surface conductivity) 小于 $10^8 \text{ ohm per square}$,其足够穿过冠层表面 (canopy surface) 排出电荷。已经发现这种涂层与以上公开的聚氨酯极度相容,允许内层 12 和外层 16 穿过导电 ITO 层 14 结合,该导电 ITO 层 14 被认为在固化的状态形成多孔网络。这使得分层的聚氨酯层压材料在抗磨损和抗侵蚀方面具有类似于单层聚氨酯的性能。

[0034] 较厚的内聚氨酯层 12 可以作为涂层施加,或其可以是浇铸 (cast) 或挤出的聚氨酯膜。所述膜可以是自立的或可以是层压的或浇铸到玻璃或塑料基材例如透明件 18 上。取决于应用,所述基材可以带有低电阻导电涂层 (未示出)。

[0035] 在一个实施方案中,所述静电放电层 14 作为两部分涂层来施加。起初,从稀溶液施加胶态金属氧化物纳米粒子分散体 (优选 ITO)。在干燥之后,在所述金属氧化物上,也是从稀溶液施加硅酸盐涂层。一旦所述硅酸盐固化该体系变得导电。据信在此步骤期间 ITO 形成开放的 (open) 导电网络。

[0036] 较薄的外聚氨酯层 16 可以通过涂覆工艺施加。在一个实施方案中,该外层与内聚氨酯层 12 在化学组成上相同或非常类似。据信上聚氨酯层穿透中间导电层 14 的金属氧化物网络并且与下聚氨酯层共固化 (co-cure),产生单层机械性能。p- 静电放电层 14 在该共固化过程期间保持导电性。

[0037] 导电涂层

[0038] 下面说明了根据本发明实施方案用于产生用于导电中间层 14 的导电涂层的具体组合物及方法。在该实施方案中,导电涂层包括 5% 固体的涂料溶液,其包含胶态 ITO 纳米粒子分散体和 0.1% 固体硅酸盐涂料溶液。

[0039] 包含胶态 ITO 纳米粒子分散体的 5% 固体的涂料溶液可以通过混合表 1 中给出的组分制得。

[0040] 表 1

[0041] 5% - 固体的涂料溶液

[0042] 30% ITO 分散体 (Advanced Nano Products TRB SH812) 16.7g

[0043] 无水乙醇 75.0g

[0044] 1-丁醇 8.3g

[0045] 硅酸盐粘结剂储备溶液可以通过混合表 2 中给出的组分制得。

[0046] 表 2

[0047] 硅酸盐粘结剂储备溶液

[0048] 无水乙醇（初始） 45.7g

[0049] 去离子水 4.0g

[0050] 浓硝酸 0.8g

[0051] 原硅酸四乙酯 5.6g

[0052] 无水乙醇（最后） 43.9g

[0053] 开始,将 45.7g 无水乙醇、4.0g 去离子水、和 0.8g 浓硝酸混合 2 分钟。在混合 2 分钟以后,加入 5.6 克原硅酸四乙酯。在室温搅拌该溶液过夜。然后,加入最后的 43.9 克无水乙醇,然后继续搅拌 10 分钟。

[0054] 0.1%固体的硅酸盐涂料溶液可以通过混合表 3 中给出的组分制得。

[0055] 表 3

[0056] 0.1% - 固体的硅酸盐涂料溶液

[0057] 如上所述制得的硅酸盐粘结剂储备溶液 5.0g

[0058] 1-丁醇 95.0g

[0059] 为了在聚碳酸酯基材上制备导电涂层,可以把表 1 中描述的 5% ITO 涂料溶液流涂(flow coated)到沿近乎垂直的位置取向的平坦聚碳酸酯片上。然后将涂覆的片风干(air dried)30 分钟。然后将表 3 中描述的 0.1% - 硅酸盐涂料溶液流涂在所述 ITO 涂层上并且风干 30 分钟。

[0060] 聚氨酯涂层实施例

[0061] 下面描述了 11 个可以和上述导电涂层组合使用的聚氨酯涂层的实施例。

[0062] 实施例 1-3

[0063] 在实施例 1-3 中,按照在 Sandlin 等的美国专利 No. 6,458,875 的实施例 15 中的描述制备三个聚氨酯保护涂层。适合于涂覆、层压或浇铸的透明脂肪族聚酯型聚氨酯混合物,由下面表 4 中描述的配方制得。

[0064] 表 4

[0065] 用于实施例 1-3 的脂肪族聚酯型聚氨酯配方

[0066]

原料	说明	份(wt.%)
Desmodur W ¹	二(4-异氰酸根合-环己基)甲烷	38.21
CAPA 3050 ²	聚己内酯三醇	43.42
CAPA 2085 ²	聚己内酯二醇	17.01
丁二醇	扩链剂	0.36
Tinuvin 328 ³	紫外稳定剂	0.50
Irganox 1010 ³	抗氧化剂	0.50

[0067] 1 可以从 Bayer 获得

[0068] 2 可以从 Perstop Specialty Chemicals 获得

[0069] 3 可以从 Ciba-Geigy 获得

[0070] 在制得给出的聚酯型聚氨酯混合物的均匀溶液之后,在 100° F 的溶液温度,加入 30ppm 的二月桂酸二丁基锡催化剂和抗静电添加剂。该抗静电添加剂是 Fluorad HQ115,可从 3M 获得的三氟甲磺酰亚胺锂 (lithium trifluoromethanesulfonimide),具有 1.0% 的重量百分比。

[0071] 制备三个实施例涂料并且用二 - 异丁基酮稀释到表 5 中所示的固体含量。

[0072] 表 5

[0073] 实施例 1-3 的固体含量

[0074] 实施例 1 75%

[0075] 实施例 2 50%

[0076] 实施例 3 25%

[0077] 将实施例 1-3 的每一聚氨酯涂料施加于单独的聚碳酸酯面板,在按表 1-3 制备的导电涂层之上。涂覆的面板通过将它们暴露于 120° F 的温度 12 小时、接着 180° F 24 小时进行固化。此外在同样的条件下固化按表 1-3 制得的没有聚氨酯外涂层的“对照”实施例。

[0078] 不具有聚氨酯外涂层的面板在固化后具有 10⁵ ohm per square 的薄层电阻 (sheet resistance)。测量得到的所述三个具有外涂层的面板上的聚氨酯涂层的厚度如下:

[0079] 表 6

[0080] 实施例 1-3 的聚氨酯涂层厚度

[0081] 实施例 1 0.0015 英寸 (38 μ)

[0082] 实施例 2 0.0005 英寸 (13 μ)

[0083] 实施例 3 0.00014 英寸 (3.5 μ)

[0084] 使用 ASTM D-257 中描述的设备 and 一般程序,通过美国专利 No. 6,458,875 中描述的方法,对于所述三个聚氨酯涂覆的面板测量了排出表面电荷的能力与温度的关系。图 2 中示出了由在每个温度测量的电压和电流计算得到的体积电阻率。

[0085] 实施例 1 显示出与现有技术体系类似的温度相关性,电阻率在 +70° F 和 -40° F 之间有三个数量级的变化。电阻率的这种大变化据信是由温度降低导致的下降的分子流动性所引起。实施例 2 和 3 没有表现出这样的温度相关性。图 2 显示,对于较薄的涂层,表面电荷可以通过不需要分子流动性的不同机理消散。

[0086] 实施例 4

[0087] 在实施例 4 中,由下述表 7 中记载的组分制得聚氨酯涂层。

[0088] 表 7

[0089] 用于实施例 4 的脂肪族聚酯型聚氨酯配方

[0090]

原料	说明	份(wt.%)
Desmodur W ¹	二(4-异氰酸根合-环己基)甲烷	39.5
CAPA 3050 ²	聚己内酯三醇	33.8
CAPA 2085 ²	聚己内酯二醇	25.7
Tinuvin 328 ³	紫外稳定剂	0.5
Irganox 1010 ³	抗氧化剂	0.5

[0091] 1 可以从 Bayer 获得

[0092] 2 可以从 Perstop Specialty Chemicals 获得

[0093] 3 可以从 Ciba-Geigy 获得

[0094] 通过将二丙二醇二甲醚加入到表 7 的配方得到具有 90% 固体的溶液而制得实施例 4 的涂料溶液。该涂料施加在按表 1-3 制备的导电涂覆的聚碳酸酯面板上。该聚氨酯涂层在 120° F 固化 12 小时,随后在 250° F 固化 18 小时。聚氨酯涂层的厚度是 0.003 英寸 (75 μ)。

[0095] 实施例 5

[0096] 实施例 5 包含两种涂料溶液,内涂料溶液和外涂料溶液,各自具有和实施例 4 中相同的聚氨酯组成。溶剂和最终的固体含量示于表 8。

[0097] 表 8

[0098] 实施例 5 的溶剂和最终固体含量

[0099] 内涂料 二丙二醇二甲醚,70%

[0100] 外涂料 醋酸 2-丁氧基乙基酯,45%

[0101] 直接将所述内涂料流涂在没有导电涂层的聚碳酸酯片上。涂层在 120° F 固化 12 小时,随后在 250° F 固化 18 小时。涂层厚度是 0.0025 英寸 (63 μ)。

[0102] 在该内聚氨酯涂层上施加根据表 1-3 制备的导电 ITO/ 硅酸盐涂层。该导电涂层在 250° F 固化 1 小时。

[0103] 然后将表 8 的外涂料施加在 ITO/ 硅酸盐涂层上和在 250° F 固化 18 小时。外涂层的厚度是 0.0005 英寸 (13 μ)。

[0104] 然后表征按如上所述施加的实施例 4 和实施例 5 的涂层体系排出表面电荷的能力。注意实施例 4 和 5 中使用的聚氨酯不包含提高它们排出电荷的能力的导电或离子添加剂。结果示于表 9 中。

[0105] 表 9

[0106] 实施例 4 和实施例 5 涂层的对比电荷消散 (dissipation) 性能

[0107]

实施例 5 的体系					实施例 4 的体系			
温度 (°F)	电压 (-kV)	电流 (-μA)	电荷密度 (-μA/sq. ft.)	体积电阻率 (ohm-cm)	电压 (-kV)	电流 (-μA)	电荷密度 (-μA/sq ft)	体积电阻率 (ohm-cm)
55	4.5	3.0	108.0	2×10^{12}	10	0	0	$> 10^{14}$
45	4.5	3.0	108.0	2×10^{12}				
35	4.5	3.0	108.0	2×10^{12}				
25	4.5	3.0	108.0	2×10^{12}				
15	4.5	3.0	108.0	2×10^{12}				
5	4.5	3.0	108.0	2×10^{12}				
-5	4.5	3.0	108.0	2×10^{12}				
-15	4.5	3.0	108.0	2×10^{12}				
-25	4.5	3.0	108.0	2×10^{12}				
-35	4.5	3.0	108.0	2×10^{12}				
-45	4.5	3.0	108.0	2×10^{12}				
-55	4.5	3.0	108.0	2×10^{12}				

[0108] 在 55° F 的温度和 10,000 伏特的电压, 实施例 4 的体系没有产生可测量的电流, 得到大于 10^{14} ohm-cm 的体积电阻率 (volume resistivity)。以 10 华氏度的增量从 55° F 到 -55° F 对实施例 5 进行测量。在 4,500 伏特的电压, 实施例 5 的体系对于该范围内的所有温度产生 3.0 μA 的电流、108.0 μA/sq. ft. 的电荷密度、和 2×10^{12} ohm-cm 的体积电阻率。对于实施例 5, 在 1350psi 测量涂层体系的贯层方向粘附 (flatwise adhesion), 其显示在两个聚氨酯涂层之间穿过导电 ITO 层实现了优异的结合。

[0109] 这些结果显示实施例 4, 具有高抗侵蚀性所需的厚度的未改性的聚氨酯涂层, 是良好的电介质, 没有可测量的通过该涂层到下面的导电层的静电排出 (static drain)。实施例 5, 具有两个未改性的聚氨酯涂层和与实施例 4 相同的总厚度, 展示出优异的没有温度相关性的电荷消散能力。108 μA/sq. ft. 的电荷电流密度大约是飞行器透明件在最恶劣情况条件下观察到的水平的 3 倍。所述外聚氨酯层足够厚以充分保护嵌入的导电层并且与底部聚氨酯层形成强烈结合以带来与单层厚涂层相当的抗侵蚀和耐磨损性。

[0110] 实施例 6

[0111] 使用不包含溶剂的实施例 4 的配方浇铸 0.040 英寸厚的聚氨酯片。在用隔离剂处理过的玻璃板之间浇铸所述片, 具有环绕周边的隔离封条 (spacer seal)。所述片在 200° F 固化 16 小时。

[0112] 将按表 1-3 制得的 ITO/ 硅酸盐涂层施加到所述聚氨酯片的一个表面且在 200° F 固化 1 小时。然后将实施例 5 (表 8) 的外涂料施加在该 ITO/ 硅酸盐层之上并且在 200° F 固化 16 小时。然后评估该经涂覆的片的静电排出性能并且发现在环境温度和 -40° F 与实施例 5 的体系相当。计算的体积电阻率是 1.4×10^{12} ohm-cm。

[0113] 实施例 7

[0114] 用聚硅氧烷底涂层、溅射的金属叠层、和 Sandlin 等的美国专利 No. 6,458,875 实施例 1 和 30 中描述的双层聚氨酯保护涂层体系涂覆拉伸的丙烯酸系样品, 不同之处在于顶部聚氨酯层由下表 10 中列出的组分制备。在与异氰酸酯及其他组分配制之前, 表 10 中的磺化聚氨酯通过在 190° F-210° F 混合 48 小时用多元醇合金化。顶层由在乙酸 2-丁氧基乙基酯溶剂中的 90% 固体的溶液流涂。固化的顶层的厚度是大约 0.004-0.005 英寸 (大约 100-125 μ)。

[0115] 表 10

[0116] 实施例 7 组分

[0117]

原料	名称	份(wt.)
Desmodur W ¹	二(4-异氰酸根合-环己基)甲烷	35.33
CAPA 3050 ²	聚己内酯三醇	37.84
CAPA 2085 ²	聚己内酯二醇	15.09
1,4-丁二醇 ³	扩链剂	0.32
磺化聚氨酯 ¹	脂肪族聚酯型聚氨酯树脂, Mn 29,000, 6%磺化(sulfonate)	8.79
Fluorad HQ115 ⁵	三氟甲磺酰亚胺锂	0.88
Cyagard 1164 ⁶	紫外稳定剂	0.44
Sanduvor 3055 ⁷	紫外稳定剂	0.44
Irganox 1010 ⁴	抗氧化剂	0.44
Tinuvin 328 ⁴	紫外稳定剂	0.44

[0118] 1. 可以从 Bayer 获得

[0119] 2. 可以从 Perstop Specialty Chemicals 获得

[0120] 3. 可以从 BASF 获得

[0121] 4. 可以从 Ciba-Geigy 获得

[0122] 5. 可以从 3M 获得

[0123] 6. 可以从 Cytec 获得

[0124] 7. 可以从 Clariant 获得

[0125] 实施例 8

[0126] 清洁实施例 7 体系的外表面并且使用在 50/50 的水 / 异丙醇混合物中的二氧化铈浆料和毛毡研磨。干燥之后, 将表 1 的 5% ITO 涂料溶液流涂在该表面上并且风干三十分钟。将来源于表 3 的 0.1% 硅酸盐涂料溶液流涂在该 ITO 涂层上然后风干三十分钟。然后在 180° F 在空气烘箱中加热样品 1 小时。测量得出表面电导率是 $2 \times 10^7 \text{ ohm/square}$ 。

[0127] 然后将聚氨酯层施加该表面上, 使用与实施例 7 顶涂层相同的组合物, 不同在于在乙酸 2-丁氧基乙基酯溶剂中的 45% 固体含量。顶层在 130° F 固化 12 小时, 随后在 180° F 固化 16 小时。

[0128] 然后使用 ASTM D-257 中描述的设备 and 一般程序通过 Sandlin 等人的美国专利 6, 458, 875 中描述的方法表征了实施例 7 和 8 的样品消散 p-静电电荷的能力。结果显示在

表 11 和图 3 中。

[0129] 表 11

[0130] 实施例 7 和实施例 8 涂层的对比电荷消散性能

[0131]

实施例 8 的体系					实施例 7 的体系			
温度 (°F)	电压 (-kV)	电流 (-μA)	电荷密度 (-μA/sq. ft.)	电阻率 (ohm-cm)	电压 (-kV)	电流 (-μA)	电荷密度 (-μA/sq. ft.)	电阻 (ohm-cm)
55	0.1	3.6	129.6	5.6E+11	1.0	35.2	1267.2	5.8E+10
50	0.1	4.1	147.6	5.0E+11	1.0	27.4	986.4	7.4E+10
45	0.1	4.5	162	4.5E+11	1.0	19	684	1.1E+11
40	0.1	4.3	154.8	4.7E+11	1.0	13.1	471.6	1.5E+11
35	0.1	4.8	172.8	4.2E+11	1.0	8.9	320.4	2.3E+11
30	0.1	5.3	190.8	3.8E+11	1.0	5.7	205.2	3.6E+11
25	0.1	5.4	194.4	3.8E+11	1.0	3.6	129.6	5.6E+11
20	0.1	5.43	195.48	3.7E+11	1.0	2.2	79.2	9.2E+11
15	0.1	5.45	196.2	3.7E+11	2.0	14.1	507.6	2.9E+11
10	0.1	5.43	195.48	3.7E+11	2.0	7.7	277.2	5.3E+11
5	0.1	5.4	194.4	3.8E+11	2.0	3.9	140.4	1.0E+12
0	0.1	5.3	190.8	3.8E+11	3.0	8.5	306	7.2E+11
-5	0.1	5.22	187.92	3.9E+11	3.0	4	144	1.5E+12
-10	0.1	5	180	4.1E+11	4.0	4.2	151.2	1.9E+12
-15	0.1	4.76	171.36	4.3E+11	4.0	2.3	82.8	3.5E+12
-20	0.1	4.5	162	4.5E+11	5.0	2.1	75.6	4.8E+12
-25	0.1	4.22	151.92	4.8E+11	5.0	1.3	46.8	7.8E+12
-30	0.1	4	144	5.1E+11	6.0	1.1	39.6	1.1E+13
-35	0.1	3.92	141.12	5.2E+11	7.0	1.3	46.8	1.1E+13
-40	0.1	3.3	118.8	6.2E+11	7.0	0.5	18	2.8E+13
-45	0.1	3.3	118.8	6.2E+11				
-50	0.1	3.3	118.8	6.2E+11				
-55	0.1	3.2	115.2	6.3E+11				

[0132] 实施例 9

[0133] 用全氟烷基硅烷剥离涂料 (Surfex™ 100, GKN Aerospace) 处理 14 英寸 X14 英寸的玻璃板。将该玻璃板置于 200° F 的烘箱中 2 小时以固化该剥离涂料。然后通过使用粗平布打磨该经处理的表面来除去过量的剥离涂料。然后把实施例 5 (表 8) 的外涂料通过流涂方法以接近垂直的取向施加到该处理过的玻璃表面上。在风干以后,然后将聚氨酯在 250° F 固化 18 小时。

[0134] 按表 1-3 制得的导电 ITO/ 硅酸盐涂层施加在该聚氨酯涂层上。将该涂层在 250° F 固化 1 小时。

[0135] 然后将具有固化的涂层的该 14 英寸乘 14 英寸的玻璃板通过与 0.250 英寸厚度的同样大小的聚碳酸酯片装配在一起组装成浇铸单元。将 1.0 英寸宽的、0.050 英寸厚的硅橡胶片隔离物 / 封条在所述玻璃和聚碳酸酯板之间环绕周边放置以形成大约 0.050 英寸厚的间隙。使用弹簧夹将所述板结合在一起。

[0136] 除了不添加溶剂以外,按照实施例 4 所述制备聚氨酯混合物。在 100° F 在真空下混合所有成分之后,将液体混合物倒入浇铸单元的上角中的缺口,同时相对于水平面以 20 度倾斜取向。使空气通过在相对上角上的第二缺口排出。在 130 克液体聚氨酯前体倒入所

述单元中后,将该单元降低到接近水平以使剩余空气排出。然后使用隔离物材料和夹子密封两个缺口以得到封闭单元。然后将浇铸的聚氨酯在 120° F 固化 12 小时,然后在 250° F 固化 18 小时。

[0137] 冷却之后,拆开所述单元。将玻璃板从聚氨酯表面拆除以得到具有结合的热固性双层聚氨酯衬层的聚碳酸酯片,其中导电层嵌入在外表面下大约 0.005 英寸 (13 μ)。静电排出性能测定为与实施例 5 的体系相当。

[0138] 实施例 10

[0139] 除了使用第二经防粘-处理的玻璃板代替聚碳酸酯片以外,重复实施例 9。在固化浇铸的聚氨酯之后,从聚氨酯拆除两个玻璃板以得到自立 0.050 英寸的双层热固性聚氨酯片,其中导电层嵌入在一个表面下大约 0.005 英寸 (13 μ)。

[0140] 实施例 11

[0141] 按照实施例 9 中的描述,用热固性聚氨酯和导电 IT0/硅酸盐层涂覆经处理的玻璃板。将 0.050 英寸厚度的透明热塑性聚氨酯片 (PE-192, Huntsman) 置于聚氨酯表面上。将第二经防粘-处理的玻璃板置于所述热塑性聚氨酯片之上。使用常规方法将该片叠层组装到真空袋中,在真空下排气 4 小时,并且随后在 100-psi 压力在高压釜中层压。

[0142] 高压釜温度在 4 小时内从环境温度升高至 250° F,维持在 250° F 2 小时,然后在 2 小时内降温至 120° F,均处在 100-psi 压力。在释放掉压力并且从高压釜中拿出之后,从两个聚氨酯表面分离玻璃板,产生双层热塑性 / 热固性聚氨酯片,具有嵌入在外热固性表面下 0.005 英寸 (13 μ) 的导电层。通过常规方法该双层片可以层压到丙烯酸类材料、玻璃、聚碳酸酯,或其他材料。

[0143] 虽然已经仅关于目前优选的实施方案对发明进行了公开,但本领域技术人员可以理解的是,不偏离本发明可进行各种改变。因此,本发明只由所附的权利要求来进行限定。

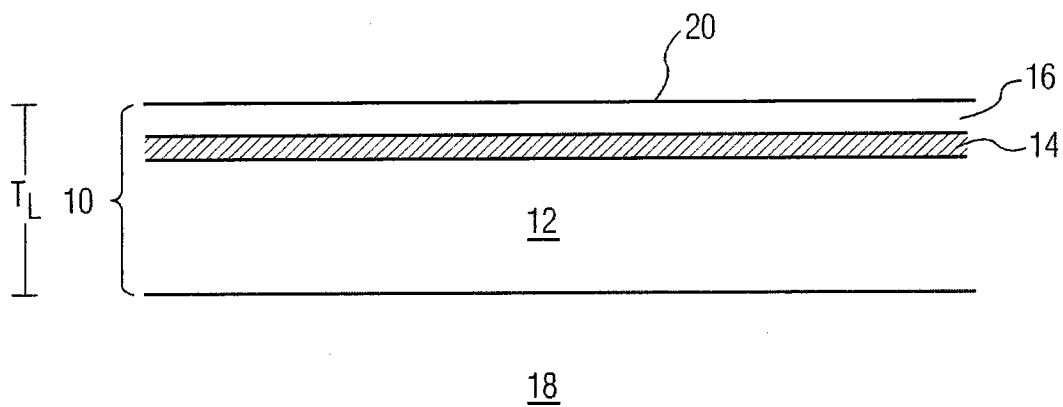


图 1

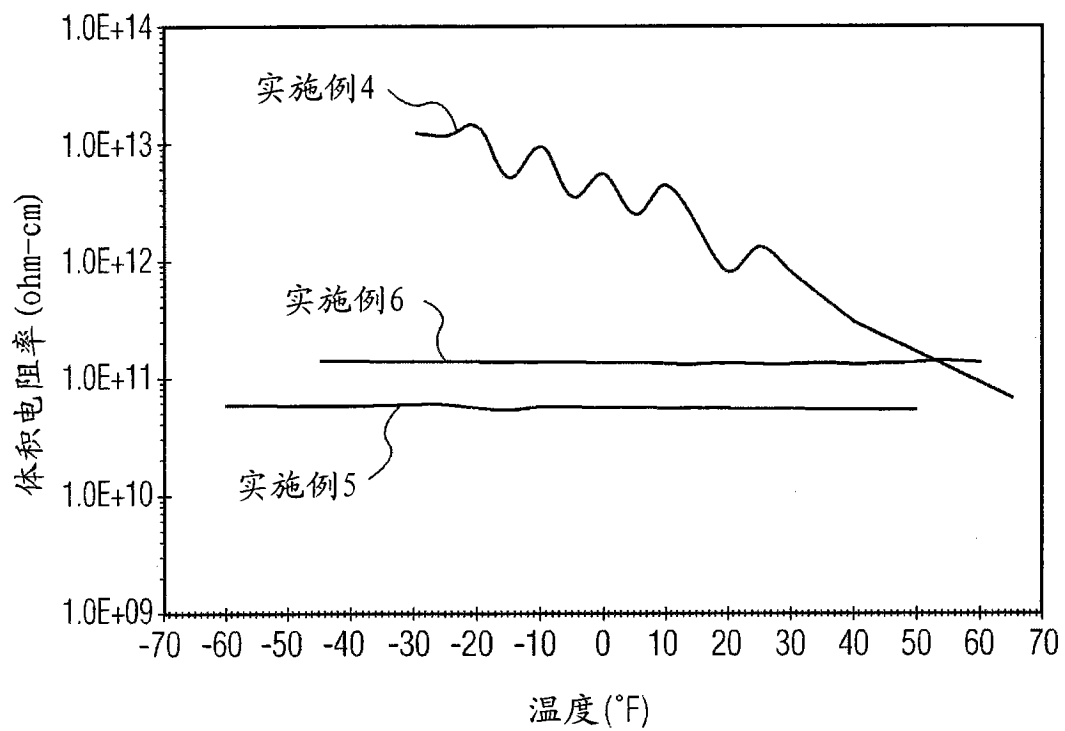


图 2

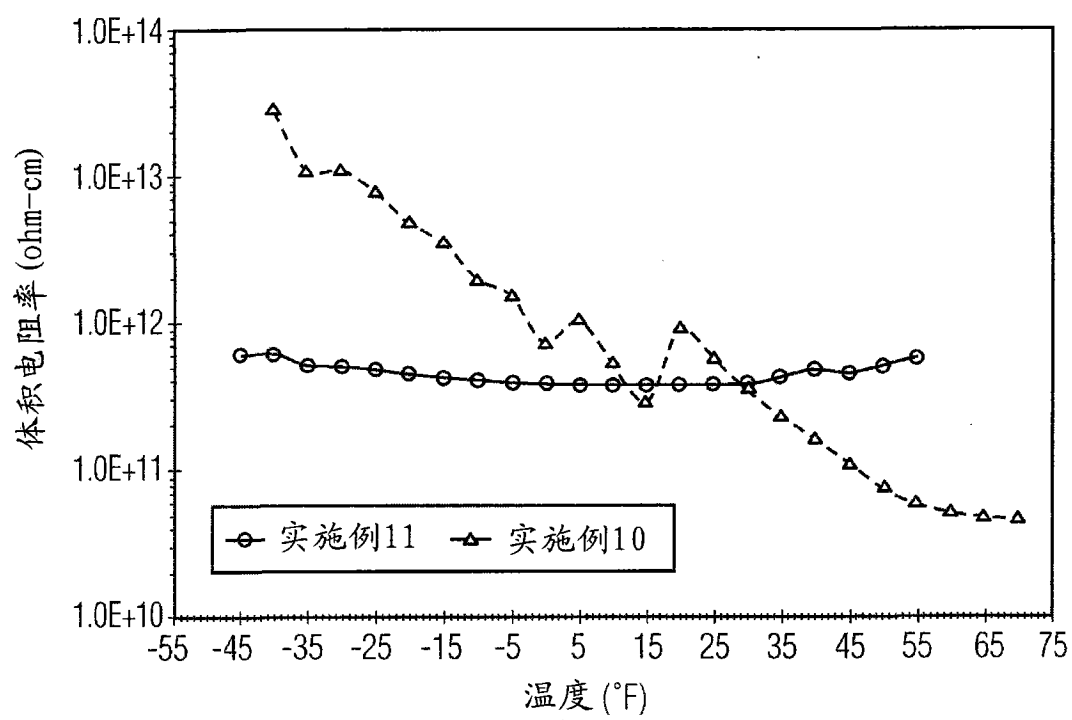


图 3